

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開  
⑫ 公開特許公報 (A) 平4-88104

⑬ Int. Cl. 5  
B 22 F 9/24  
C 25 D 1/12

識別記号 B  
府内整理番号 9157-4K  
6919-4K

⑭ 公開 平成4年(1992)3月23日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全3頁)

⑮ 発明の名称 粒状銅微粉末の製造方法

⑯ 特願 平2-204748  
⑰ 出願 平2(1990)7月31日

⑱ 発明者 新見 義朗 滋賀県大津市一里山1丁目1番地  
⑲ 発明者 岩津 修 兵庫県神戸市東灘区御影山手1丁目3番地  
⑳ 発明者 橋本 雅彦 兵庫県姫路市書写台1丁目47番地  
㉑ 出願人 福田金属箔粉工業株式会社 京都府京都市下京区松原通室町西入中野之町176番地

明細書

1. 発明の名称

粒状銅微粉末の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1)  $Ti^{3+}$  イオンを含む硫酸酸性溶液中で、金属銅を陽極として電解を行うことにより、陽極より溶出した  $Cu^{2+}$  イオンを  $Ti^{3+}$  イオンで還元して銅微粉末を析出させることを特徴とする粒状銅微粉末の製造方法  
(2)  $Ti^{3+}$  イオンを含む硫酸酸性溶液を収容した  $Cu$  還元電解槽に金属銅を陽極として設置し、電解することにより、陽極から溶出す  $Cu^{2+}$  イオンを  $Ti^{3+}$  イオンにより還元し、生成する銅微粉末を回収する工程と、前記銅微粉末の生成と同時に生成する  $Ti^{3+}$  イオンの酸化生成物を含む硫酸酸性溶液を前記  $Cu$  還元電解槽から抜き出し、 $Ti$  還元電解槽にて  $Ti^{3+}$  イオンの酸化生成物を  $Ti^{3+}$  イオンに電解還元して、この  $Ti^{3+}$  イオンを含む硫酸酸性溶液を前記  $Cu$  還元電解槽へ循環する工程を有することを特徴とする連続的な粒状銅微粉末の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は粉末冶金製品や電子部品の原料となる銅粉末の製造方法に関するものであり、より詳しくは新規な化学還元による粒状銅微粉末の製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

従来、銅粉末の製造方法としては、主として噴霧法、電解法などの方法があるが、これらの方法で得られる銅粉末は最も微細なものでも平均粒径が 5~10  $\mu m$  程度であり、しかも、電解法で得られるものは樹枝状を呈している。これより微細な銅粉末は主として無機もしくは有機還元剤を用いた化学還元法によって製造されている。代表的には、銅の酸化物、水酸化物又は塩をポリオールで還元する方法(特開昭59-173206)、あるいは硫酸銅、硝酸銅等をアルコール等の非水溶媒中に溶解させ、ヒドラジン等で還元する方法(特開昭63-125605)などがある。

しかしながら、これらの還元剤は、一般に高価で

ある上、再生等による再利用ができず、しかも、その製造技術上、バッチ式で製造せざるを得ないため、生産効率が悪く、かつ、原料組成の変動、pH、反応温度等で析出してくる銅粉末の粒度がばらついたり、また、その粒径を制御しにくいため、多くの問題点をかかえている。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は従来の銅微粉末の製造方法における数々の問題点に起因する著しく高い製造コストの低減及び得られる銅粉末の品質安定化を目的として、種々の化学還元法を検討している過程において、 $Cu^{2+}$ イオンが $Ti^{3+}$ イオンによって還元され、粒状銅微粉末が析出することを見出し、さらに生成した $Ti^{3+}$ イオンの酸化生成物は電気化学的に $Ti^{3+}$ イオンに還元することにより、再び $Cu^{2+}$ イオンの還元に利用できることを見出し、本発明を完成したものである。

(問題を解決するための手段)

本発明は、 $Ti^{3+}$ イオンを含む硫酸酸性溶液中で金属銅を陽極として電解を行うことにより、陽極

なる反応によって還元され、金属銅として粒状微粉末状に析出する。ここで、 $Ti(Ox)^{n+}$ は $Ti^{3+}$ イオンの酸化生成物で $TiO^{2+}$ もしくは $Ti^{4+}$ イオンと考えられる。

得られる銅粉末の粒度は $Cu^{2+}$ イオンの溶出速度、即ち陽極電流密度と硫酸酸性溶液中の $Ti^{3+}$ イオン濃度によって調節することができる。析出してくる銅粉末の粒度は陽極電流密度が小さくなるほど、また、 $Ti^{3+}$ イオン濃度が低くなるほど小さくなる傾向を示す。

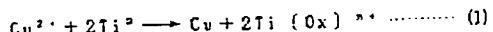
陽極電流密度を高くすると銅粉末の生成速度が増加するが、高過ぎると前述のごとく、析出してくる銅粉末が粗大化するとともに、陽極酸化が起り、電解の維持に困難をきたすようになる。従って、最大でも $20A/dm^2$ を越えないことが望ましい。

硫酸酸性溶液中の $Ti^{3+}$ イオン濃度は、高過ぎると銅粉末が粗大化するとともに、 $Ti^{3+}$ イオンが陽極で酸化され、過電圧を上昇させて電解の維持に困難をきたすようになり、逆に低過ぎると銅粉末

より溶出した $Cu^{2+}$ イオンを $Ti^{3+}$ イオンで還元して銅微粉末を析出させることを特徴とする粒状銅微粉末の製造方法であり、また、 $Ti^{3+}$ イオンを含む硫酸酸性溶液を収容したCu還元電解槽に金属銅を陽極として設置し、電解することにより陽極から溶出する $Cu^{2+}$ イオンを $Ti^{3+}$ イオンにより還元し、生成する銅微粉末を回収する工程と、前記銅微粉末の生成と同時に生成する $Ti^{3+}$ イオンの酸化生成物を含む硫酸酸性溶液を前記Cu還元電解槽から抜き出し、 $Ti$ 還元電解槽にて $Ti^{3+}$ イオンの酸化生成物を $Ti^{3+}$ イオンに還元してこの $Ti^{3+}$ イオンを含む硫酸酸性溶液を前記Cu還元電解槽へ循環する工程を有することを特徴とするため、連続的に粒状銅微粉末を製造することが可能となる。

(作用)

本発明の方法では、 $Ti^{3+}$ イオンを含む硫酸酸性溶液中で金属銅を陽極として電解する。この際、前記溶液に溶け出した $Cu^{2+}$ イオンは溶液中の $Ti^{3+}$ イオンにより、



は微細化するが、粉末の生成速度が低下するため $0.1\sim50g/l$ の範囲にあることが望ましい。

硫酸酸性溶液中の硫酸濃度は高くするほど電解電流密度を高くすることができるが、あまり高くすると後述の $Ti^{3+}$ イオンの酸化生成物の電解還元において還元効率が低下するため、 $50\sim300g/l$ の範囲が望ましい。

Cu還元電解槽に使用する陰極の種類については特に制限はないが、陰極への $Cu^{2+}$ イオンの拡散及び析出を防ぐため、隔膜によって陰極を隔離することが望ましい。

本発明の粒状銅微粉末を連続的に製造するには、Cu還元電解槽において前記(1)式の反応によって生成した $Ti^{3+}$ イオンの酸化生成物を $Ti$ 還元電解槽にて $Ti^{3+}$ イオンに還元し、再び $Cu^{2+}$ イオンの還元に利用することが必要である。

$Ti^{3+}$ イオンの酸化生成物の電解還元に際しては、陽極に Pb、Ptなどの不溶性陽極を用い、また、 $Ti^{3+}$ イオンや $Ti^{4+}$ イオンの酸化生成物が陽極において酸化されることを避けるため、隔膜によって

陽極を隔離することが望ましい。さらに、Cu還元電解槽におけるCu<sup>2+</sup>イオンの還元に伴うTi<sup>3+</sup>イオン濃度の減少を避けるため、Ti還元電解槽におけるTi<sup>3+</sup>イオンの酸化生成物の還元速度、即ち電解電流はCu還元電解槽におけるTi<sup>3+</sup>イオンの消費速度を下回ることがないように設定されなければならない。

実用の製造プラントにおいては前記2種類の電解槽の間で電解液を循環させることにより前記一連の工程を連続的に処理することができる。この場合の電解液の循環量はCu還元電解槽で消費されるTi<sup>3+</sup>イオンを捕うのに十分な量でなければならない。

次に、本発明の代表的な実施例について記述する。

#### (実施例)

##### 実施例(1)

Ti<sup>3+</sup>イオン濃度20g/l、硫酸濃度160g/lの電解液中で金属銅を陽極、Ti板を陰極とし、陰極を隔膜で隔離して陽極電流密度7A/dm<sup>2</sup>、総電流24Aで電解をおこなった。

電解をおこなった。

前記電解によって生成するTi<sup>3+</sup>イオンの酸化生成物は、陽極にPtを用い、かつこれを隔膜で隔離し、陰極にはTi板を用いた電解槽で総電流4Aで電解還元し、両電解槽の間を1L/minで電解液を循環させながら前記電解を継続して銅粉末を生成させた。

得られた銅粉末は粒径約2~3μの極めて微細で、粒径のそろった粒状粉末であった。

##### 実施例(2)

Ti<sup>3+</sup>イオン濃度20g/l、硫酸濃度160g/lの電解液中で金属銅を陽極、Ti板を陰極とし、陰極を隔膜で隔離して陽極電流密度0.5A/dm<sup>2</sup>、総電流0.14Aで電解をおこなった。

生成するTi<sup>3+</sup>イオンの酸化生成物は、実施例(1)に記載の条件と同一条件で還元し、かつ実施例(1)に記載の条件と同一条件で電解液を循環させながら前記電解を継続して銅粉末を生成させた。

得られた銅粉末は粒径約0.5~1.0μの極めて微細で、粒径のそろった粒状粉末であった。

##### 実施例(3)

Ti<sup>3+</sup>イオン濃度1g/l、硫酸濃度160g/lの電解液を用い、実施例(1)に記載の方法で電解を行い、銅粉末を生成させた。

得られた銅粉末は粒径約0.1~0.3μの極めて微細で、粒径のそろった粒状粉末であった。

#### (発明の効果)

以上、本発明の製造方法によれば化学還元法の特徴である微細な銅粉末が安定して得られると同時に還元剤も電気化学的に再生可能であり、従って安価にしかも品質の安定した粒状銅微粉末が得られ、粉末冶金製品や電子部品用の原料粉末を供給する上で極めて有効な発明である。

特許出願人

福田金属箔粉工業株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)